I.

Über die Einwirkung

von

Knallquecksilber und Aluminiumchlorid

auf

Toluol, o-, m- und p-Xylol und auf Mesitylen.

II.

Über die Einwirkung

von

Knallquecksilber auf Phenol.

Inaugural-Dissertation

verfasst

und der Abteilung für Chemie der Grossh. Badischen Technischen Hochschule Karlsruhe

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von

Filip Kačer

aus Gleiwitz in Oberschlesien.

Genehmigt von der Technischen Hochschule Karlsruhe
am 19. Juli 1901.
Referent: Geheimerat Prof. Dr. *C. Engler*.
Korreferent: Prof. Dr. *M. Le Blanc*.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1901.

Den Manen meines Vaters

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Scholl im chemischen Laboratorium der Grossherzoglich Technischen Hochschule Karlsruhe ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sage ich hiermit meinen tiefgefühlsten Dank für die wohlwollende Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit.

Desgleichen ist es mir eine angenehme Pflicht Herrn Geheimerat Professor Dr. C. Engler und Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. H. Bunte, denen ich meine Einführung in das Gebiet der Chemie verdanke, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Teil I.

Über die Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Toluol, o-, m- und p-Xylol und auf Mesitylen.

Einleitung.

Unter den verschiedenen Reaktionen, welchen die Fulminate unterworfen worden sind, um die Konstitution der Knallsäure aufzuklären, bietet uns die von Scholl[1] im letzten Jahre aufgefundene direkte Aldoximierung des Benzolkerns mittelst Knallquecksilber und Aluminiumchlorid den klarsten Einblick in den Bau der Knallsäure. Bei dieser Reaktion wird das Knallsäuremolekül in Form der nur ein Kohlenstoffatom enthaltenden Aldoximgruppe in den Benzolkern eingefügt.



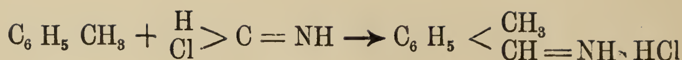
$$C_6H_6 + C = NOH \rightarrow C_6H_5CH = NOH$$

Damit ist der sicherste Beweis für die Carbyloximform der Knallsäure erbracht.

Die Knallsäure stellt sich nunmehr als Carbyloxim, $C = NOH$, der Blausäure als Carbylamin, $C = NH$, an die Seite, und die Scholl'sche Aldoximsynthese bildet ein Analogon der Gattermann'schen Aldiminsynthese mittelst wasserfreier Blausäure unter Mitwirkung von Salzsäure und Aluminiumchlorid. Im letzteren Falle wird die Zwischenbildung von Monochlorformaldimin, $\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{Cl}\!>C = NH$, angenommen.

---

[1]) B. 1899. 3492.



$$C_6H_5CH_3 + {H \atop Cl}\!>C = NH \rightarrow C_6H_5 < {CH_3 \atop CH = NH \cdot HCl}$$

Die Aldoximsynthese verläuft zwar ohne Zufuhr von Chlorwasserstoff, aber nicht ohne dass bestimmte Mengen Feuchtigkeit zugegen sind, und es ist wohl möglich, dass der auf diese Weise aus dem Aluminiumchlorid gebildete Chlorwasserstoff auch hier an der Reaktion einen wesentlichen Anteil nimmt, indem er das Knallquecksilber in Monochlorformaldoxim, ${H \atop Cl}\!> C = NOH$, verwandelt, welches sich dann unter Mitwirkung des Aluminiumchlorides an den Benzolkern anlagert unter Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff, der auf diese Weise immer von neuem zur Wirkung gelangt.

Bei m-ständigen mehrwertigen Phenolen erfolgt die Kondensation in beiden Fällen, bei S c h o l l und G a t t e r m a n n, so leicht, dass man das Aluminiumchlorid vollständig entbehren kann. Man braucht nur das betreffende Phenol in absolutem Äther zu lösen, Knallquecksilber, bezw. Blausäure, hinzuzufügen und mit trocknem Chlorwasserstoff zu sättigen, und man erhält die salzsauren Salze der entsprechenden Aldoxime bezw. Aldimine als Niederschläge.

Die Aldoximierung der Benzolkohlenwasserstoffe mit Hilfe von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid, welches hier nie entbehrt werden kann, verläuft immer unter gleichzeitiger Bildung der den Aldoximen entsprechenden Nitrile, wodurch die Ausbeute an Oximen vermindert wird. Die Menge der letzteren ist, wie S c h o l l an dem Benzol selbst durch mühevolle aber sehr glückliche Versuche festgestellt hat, abhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des Aluminiumchlorides und von der Reihenfolge, in der man die Reagenzien zur Wirkung bringt. Er machte die Beobachtung, dass bei völligem Ausschluss von Feuchtigkeit das Benzaldoxim unter den Reaktionsprodukten fast vollständig verschwindet, während sich das Benzonitril stark vermehrt. Um den Feuchtigkeits-

gehalt des Aluminiumchlorides beliebig bemessen zu können, stellte Scholl in einem mit Kautschukkappe verschlossenen Mörser verschiedene Gemische von frisch dargestelltem sublimierten Aluminiumchlorid, krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und von bei 130° getrocknetem Aluminiumhydrat dar, welch letzteres nur den Zweck hatte, eine feinere Verteilung zu bewirken und ein Zusammenbacken der Mischung zu vermeiden. Mit Hilfe dieser Mischungen gelang es Scholl, die Menge wasserhaltigen Aluminiumchlorides festzustellen, bei der die höchsten Ausbeuten an Benzaldoxim erhalten wurden. Diese betrugen im Maximum 65—70% der Theorie. Das übrige Knallquecksilber lieferte grösstenteils Benzonitril, ein kleiner Teil blieb immer unverändert.

Anderseits kann man die Oximbildung fast ganz unterdrücken, wenn man dafür sorgt, dass immer ein Überschuss von wasserfreiem Aluminiumchlorid in dem Reaktionsgemisch ist, d. h. wenn man das Knallquecksilber in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid einträgt.

In welcher Weise die Nitrilbildung vor sich geht, ist noch nicht mit voller Sicherheit entschieden, jedoch ist es nach den bisherigen Beobachtungen möglich, dass das Nitril nicht aus dem Oxim durch Wasserabspaltung hervorgeht, sondern dass die Knallsäure durch Salzsäure, bezw. Aluminiumchlorid in Clorcyan übergeführt wird, und dass dieses in normaler Weise an den Benzolkern angelagert wird nach der Gleichung:



$$C_6 H_6 + ClCN \longrightarrow C_6 H_5 CN + HCl$$

Welche Rolle die durch das krystallwasserhaltige Aluminiumchlorid eingeführte Feuchtigkeit bei der Reaktion spielt, dürfte sich vielleicht aus einem kleinen Versuche ergeben, den ich selbst angestellt habe. Ich liess ein Gemisch von Knallquecksilber und krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid eine Zeit lang unter Toluol stehen, um nachher sublimiertes

Aluminiumchlorid einzutragen. Als ich den Kolben wieder zur Hand nahm, bemerkte ich, dass der Inhalt den stechenden etwas an Blausäure erinnernden Geruch der Knallsäure zeigte. Beim Erwärmen im Wasserbade erfolgte eine lebhafte Gasentwicklung. In den entweichenden Gasen wies ich Kohlensäure nach. Der Rückstand war rein anorganisch und enthielt Ammoniak. Das darüberstehende Toluol war überhaupt nicht in Reaktion getreten. Man kann demnach sehr wohl annehmen, dass in der Hauptreaktion durch die schwachsauren Eigenschaften des wasserhaltigen Aluminiumchlorides aus dem Knallquecksilber Knallsäure freigemacht und darauf durch das sublimierte Aluminiumchlorid, eventuell unter Mithülfe von Chlorwasserstoff, an den Benzolkern angelagert wird, während bei Abwesenheit von wasserhaltigem Aluminiumchlorid Chlorcyan- und somit Nitrilbildung eintritt.

Im Folgenden habe ich die von mir durchgeführte Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Toluol, o-, m- und p-Xylol und auf Mesitylen beschrieben.

Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf einige Benzolhomologe.

Die Ausführung der Scholl'schen Aldoxim- und Nitrilsynthese hat eine kleine praktische Schwierigkeit, welche darin besteht, dass man das Kölbchen in dem man die Reaktion vornimmt eine halbe Stunde lang ununterbrochen schütteln muss. Setzt man nur kurze Zeit mit dem Schütteln aus, so tritt leicht Klumpenbildung ein, wodurch in jedem Falle die Ausbeuten verringert werden, da das später eingetragene Aluminiumchlorid nicht mehr zur Wirkung gelangen kann. Ausserdem aber kann durch die Klumpenbildung eine bedeutende lokale Überhitzung des Reaktionsgemisches herbeigeführt werden, die sich so weit steigern kann, dass der gesamte Inhalt aus dem Kolben herausgeschleudert wird. Hierbei ist jedoch keine eigentliche Explosion des Knallquecksilbers zu befürchten, da dieses ja nie trocken wird, und da die Temperatur nicht über den Siedpunkt der zur Verwendung kommenden Flüssigkeit steigen kann.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, musste ich mir also erst die nötige Übung in der praktischen Ausführung der Scholl'schen Reaktion aneignen. Zu diesem Zwecke wiederholte ich seine eignen Versuche mit dem Benzol so lange, bis ich die von ihm angegebenen Ausbeuten an Benzaldoxim erreicht hatte, was mir beim dritten Male gelang. Erst dann ging ich daran, die Einwirkung von Knallpuecksilber und Alluminiumchlorid auf die erwähnten Benzolhomologen zu studieren.

1. Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Toluol.

Um zu sehen, welchen Einfluss die Zusammensetzung des Aluminiumchloridgemisches auf die Ausbeuten an Oxim haben würde, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, bei denen ich je 20 g toluolfeuchtes Knallquecksilber, entsprechend etwa 18 g Trockensubstanz, und 50 g Toluol auf ein Mal verarbeitete. Das Aluminiumchloridgemisch bestand aus jeweils 24 g frisch dargestelltem sublimierten Aluminiumchlorid, 3—10 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 3—10 g bei 130° getrocknetem Aluminiumhydrat.

Das Resultat der Versuche war, dass man, um die günstigsten Ausbeuten an Oxim zu erhalten, mehr krystallwasserhaltiges Aluminiumchlorid verwenden musste als beim Benzol. Während dort mit 3 g wasserhaltigem Aluminiumchlorid die höchsten Ausbeuten an Benzaldoxim erzielt wurden, nämlich 8,3 g, erhielt ich beim Toluol die besten Ausbeuten an Oxim bei Verwendung von 5—9 g wasserhaltigem Aluminiumchlorid und zwar 9,2 bezw. 9,0 g.

Im Folgenden sei der Versuch beschrieben, welcher die höchsten Ausbeuten geliefert hat. Alle übrigen wurden genau so ausgeführt und lieferten im wesentlichen dieselben Erscheinungen, wie Scholl sie beim Benzol beobachtet hatte.

In einem Erlenmeyer'schen Kolben von etwa 100 ccm Inhalt wurden 20 g toluolfeuchtes Knallquecksilber mit 50 g Toluol überschichtet. Den Kolben versah ich mit einem doppeltdurchbohrten Kork. Die eine Bohrung enthielt ein eigens zu diesem Zweck hergestelltes Thermometer, dessen Skala erst über dem Kork begann, die andere diente zur Aufnahme eines kurzen Knierohres, durch welches die geringen bei der Reaktion auftretenden Salzsäuredämpfe entweichen sollten. Nunmehr pulverisierte ich in einem Porzellanmörser mit Kautschukkappe etwa 10 Minuten lang 24 g frisches

sublimiertes Aluminiumchlorid, 5 g wasserhaltigs Aluminiumchlorid und 3 g bei 130° getrocknetes Aluminiumhydrat. Dieses Gemisch füllte ich in ein Reagenzrohr, das ich mit einem nicht zu fest schliessenden Korkstopfen verschloss. Nunmehr erwärmte ich den Kolben mit dem Toluol und dem Knallquecksilber in einem Wasserbade auf etwa 45° und trug langsam im Laufe einer halben Stunde, ohne weiter zu erwärmen, das Aluminiumchlorid in Portionen von etwa 3—4 g ein. Während dieser Operation muss, wie schon oben erwähnt unausgesetzt geschüttelt werden, da hiervon vor allen Dingen das Gelingen der Reaktion abhängt. Bei jedem neuen Zusatz von Aluminiumchlorid färbt sich das Toluol schokoladenbraun, um bei weiterem Schütteln wieder gelbgrün zu werden, gleichzeitig beginnt die Temperatur zu steigen und zwar besonders bei den ersten Zusätzen, so dass man durch kurzes Eintauchen in kaltes Wasser verhüten muss, dass Erwärmung über 50° eintritt, da dies die Grenze der günstigsten Temperatur ist. Hat die Temperatur ein Mal, besonders im Anfange der Operation, 65—70° erreicht, so lässt sie sich durch Kühlen mit kaltem Wasser nicht mehr zurückdrängen, es tritt heftiges Aufsieden ein, und der Stopfen samt dem Kolbeninhalt wird herausgeschleudert. Nach beendigtem Eintragen hält sich die Temperatur noch etwa eine Viertelstunde von selbst auf 45—50° und beginnt dann zu fallen. Während dieser Zeit braucht nur hin und wieder geschüttelt zu werden, jedoch muss das Thermometer noch beobachtet werden, da es bisweilen vorkommt, dass die Temperatur von neuem zu steigen beginnt. In diesem Falle muss eventuell gekühlt werden. Der Kolbeninhalt bildet jetzt zwei Schichten, eine untere schlammige, welche die Reaktionsprodukte enthält, und eine obere klare ölige, welche fast nur aus Toluol besteht. Die Farbe ist gelbgrün. Nach weiteren 1—2 Stunden wird der Kolbeninhalt auf etwa 150 g fein zerschlagenes Eis gegossen, dem 10 ccm conc.

Salzsäure zugesetzt worden sind. Da sich hierbei dichte, ölige Klumpen ausscheiden, die durch das Eiswasser sehr langsam zersetzt werden, so empfiehlt es sich, das Ganze in einen grossen Scheidetrichter zu bringen und mit etwa 1 Liter Äther durchzuschütteln. Dabei werden die öligen Klumpen sehr rasch zersetzt, da die fortwährend entstehende sie umhüllende Ölschicht sogleich immer von dem Äther aufgenommen wird. Wenn alle Klumpen zersetzt sind, so lässt man die Schichten sich trennen, was bei dem grossen Überschuss von Äther sehr leicht von statten geht. Die untere wässerige Schicht enthält nur Aluminiumchlorid und Quecksilberchlorid in Lösung, während das Aluminiumhydrat und etwas unverändertes Knallquecksilber darin suspendiert sind. Sie wird abfliessen gelassen und beseitigt. Die obere ätherische Schicht enthält die Reaktionsprodukte. Sie wird vor der weiteren Verarbeitung durch Abdestillieren des Äthers auf ein Volumen von 50—100 ccm gebracht. Darauf wird sie durch ein trockenes Faltenfilter gegossen, um sie von geringen Mengen darin suspendierter fester Substanz zu befreien, und dann in einem Scheidetrichter mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung durchgeschüttelt, um ihr darin enthaltendes Quecksilberchlorid, welches später stören würde, zu entziehen. Das Ausschütteln wird so lange fortgesetzt, bis sich in der abfliessenden Kochsalzlösung mit Schwefelammonium kein Quecksilber mehr nachweisen lässt, was meistens schon beim dritten Male erreicht ist.

Nunmehr wird der ätherischen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 25 ccm 25prozentigem Kali das Oxim entzogen. Die rückständige Ätherlösung wird einstweilen zur Gewinnung des darin enthaltenen Nitrils aufbewahrt. Die alkalische Oximlösung wird, um sie zu entfärben, mit etwa 2 g Tierkohle versetzt und darauf, um etwas darin enthaltenes Nitril zu entfernen, ungefähr 10 Minuten lang mit einem kräftigen Dampfstrome behandelt. Darauf wird

sie filtriert, und nach dem Erkalten wird das Oxim durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Es wird immer in Form eines schwach braunen Öles erhalten. Es wird mit Äther aufgenommen, und letzterer wird in einer tarierten Schale auf einem Sicherheitswasserbade vertrieben. Bei dem angeführten Versuch betrug die Menge des rohen Oximes 9,2 g.

Die ätherische das Nitril enthaltende Lösung wurde gleichfalls zunächst auf dem Wasserbade von Äther befreit und dann, um die Hauptmenge des nicht in Reaktion getretenen nun darin enthaltenen Toluols zu vertreiben, in einem kleinen Fraktionierkolben bis auf 125° abdestilliert. Der Rückstand wog 6,7 g. Er bestand, wie die weitere Verarbeitung lehrte, nur zur Hälfte aus Nitril, das übrige war Toluol und bei der Reaktion entstandene Schmieren.

Verarbeitung der erhaltenen Rohprodukte.

a) Identifizierung von o- und p-Toluylaldoxim.

Die Gesamtmenge des bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen rohen Oximes betrug 110 g. Es bildete, wie schon oben erwähnt, ein hellbraunes Öl.

Es war von vornherein anzunehmen, dass bei der Reaktion o- und p-Toluylaldoxim entstanden seien, welche beide in ihrer alkalibeständigen α- oder anti-Form in dem Öle vorliegen mussten, da die alkalische Lösung des rohen Oximes längere Zeit mit Wasserdampf behandelt worden war. Beide Oxime sind bereits bekannt, sie sind seiner Zeit von Dollfuss[1] und Hantzsch dargestellt worden. Das o-Toluylaldoxim ist nur in der α-Form bekannt und schmilzt bei 49°. Das p-Toluylaldoxim ist in beiden Formen bekannt, und

[1]) B. 25. 1922.

zwar schmilzt die α-Form bei 79°, die β- oder syn-Form bei 118°.

Ich versuchte nun auf verschiedene Weise aus dem Öle feste Produkte abzuscheiden, die ich mit den bekannten Oximen hätte indentifizieren können.

Zunächst stellte ich in einem Reagenzrohr einige Gramme des Öles in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz; das Öl blieb auch bei stundenlangem Stehen und beim Reiben mit einem scharfkantigen Glasstab flüssig und schied keine Spur von Krystallen ab.

Der Versuch, durch Acetylieren des Oximgemisches zu festen Körpern zu gelangen, war gleichfalls ohne Erfolg.

In der Hoffnung, dass die Siedepunkte der Oxime eine einigermassen erhebliche Verschiedenheit aufweisen würden, versuchte ich, sie durch Destillation unter vermindertem Druck von einander zu trennen; ich verwendete zu diesem Versuche 40 g. Auch dies hatte keinen Erfolg, weil gleich zu Anfang der Destillation Zersetzung der Oxime eintrat, was sich durch Steigen des Druckes im Apparat von 14 auf 80 mm kund gab. Beim Öffnen des Apparates war deutlicher Geruch nach Ammoniak und nach Aldehyd wahrzunehmen. Die verschiedenen Destillate, deren Siedepunkte ich hier nicht angebe, weil sie wegen der eingetretenen Zersetzung doch keinen Wert haben würden, schieden auch im Kältegemisch keinen festen Körper aus. Aus ihnen konnten nur in der schon erwähnten Weise durch Ausschütteln mit 25prozentigem Kali 15 g flüssiges Oximgemisch zurückgewonnen werden. Der Kolbenrückstand bildete eine pechartige Masse, die sich in Äther leicht löste, mit der aber nichts mehr anzufangen war.

Weiterhin wollte ich versuchen, das p-Toluylaldoxim in feste Form überzuführen, indem ich es in die schwerer schmelzende β-Form verwandelte. Zu diesem Zweck löste ich einige Gramme des rohen Oximes in absolutem Äther

und leitete trocknes Salzsäuregas in diese Lösung. Dadurch fielen die salzsauren Salze der Oxime nieder, welche dieselben in ihrer β-Form enthalten mussten. Durch Zersetzen der trocknen salzsauren Salze mit kalter Sodalösung erhielt ich auch hier nur wieder ein Öl, das auch im Kältegemisch nicht fest wurde.

Endlich kam ich auf den Gedanken, aus einer absolut alkoholischen Lösung der Oxime mit Hilfe von Natriumalkoholat eventuell unter Zusatz von Äther die Natriumsalze der Oxime auszufällen, in der Hoffnung, dass vielleicht das eine Natriumsalz schwerer löslich sein würde als das andere. Dieser Weg sollte zum Ziele führen. Nach einigen kleinen Vorversuchen versetzte ich eine Lösung von 13,5 g rohem Oxim — 135 ist das Molekulargewicht des Toluylaldoxims — mit 50 ccm Natriumalkoholat entsprechend 2,3 g Natrium. Hierdurch entstand noch kein Niederschlag. Erst als ich nach und nach 200 ccm Äther zufügte, erhielt ich eine reichliche Ausscheidung von Natriumsalz, welches ich nach einstündigem Stehen abfiltrierte. Seine Menge betrug 4,4 g, und es lieferte mir beim Zersetzen seiner wässerigen Lösung mit Kohlensäure 3,2 g eines festen Oximes vom Schmelzpunkt 70—73°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, aus dem das Oxim in derben, vierseitigen Tafeln erhalten wurde, zeigte es den Schmelzpunkt 79°, es war also das von Dollfus beschriebene α-p-Toluylaldoxim. Sein Stickstoffgehalt stimmte mit der Berechnung überein.

0,1550 g Subst.: 14 ccm N bei 16° und 762 mm.

C_8H_9ON berechnet: 10,37 % N,

Gefunden: 10,56 % N.

Um aus den ätherisch-alkoholischen Mutterlaugen des Natriumsalzes das nicht ausgefällte Oxim zurückzugewinnen, versetzte ich sie mit 100 ccm Wasser und leitete Kohlensäure hindurch. Ich erhielt dadurch zwei Schichten, eine untere wässerige, welche nur Soda enthielt, und beseitigt wurde,

und eine obere ätherische, welche das freie Oxim aufgenommen hatte. Beim Eindampfen der letzteren wurden 9 g öliges Oxim zurückgewonnen. Diese 9 g mussten jetzt reicher an o-Toluylaldoxim geworden sein, und ich wollte versuchen, dieses in reiner Form daraus abzuscheiden. Da im o-Toluylaldoxim die Methylgruppe der Aldoximgruppe näher steht als im p-Toluylaldoxim ist anzunehmen, dass jenes stärker basische Eigenschaften zeigen würde als dieses, und ich hoffte daher, dass beim fraktionierten Fällen der absolut ätherischen Lösung der Oxime mit absolut ätherischer Salzsäure, zunächst das o-Toluylaldoxim als salzsaures Salz ausfallen würde. Diese Annahme wurde durch den Erfolg bestätigt.

Um den Versuch auszuführen, stellte ich mir zunächst eine absolut ätherische Salzsäure von bekanntem Gehalt her und zwar in folgender Weise. Ich sättigte 100 ccm absoluten Äther unter Eiskühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure und verdünnte diese Lösung, um sie bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahren zu können, mit 150 ccm absolutem Äther. Um den Gehalt der Lösung an HCl zu bestimmen, brachte ich 10 ccm davon in einen Viertelliterkolben, füllte zur Hälfte mit Wasser auf und vertrieb durch Erwärmen auf dem Wasserbade den Äther. Hierbei blieb der gesamte Chlorwasserstoff im Wasser gelöst zurück. Ich liess abkühlen und füllte zur Marke auf. 25 ccm dieser Lösung verbrauchten beim Titrieren 32,7 ccm $^1/_{10}$ Normalalkali, die 10 ccm meiner ätherischen Salzsäure entsprachen also 32,7 ccm Normalalkali, d. h. sie enthielten 1,2 g HCl.

Ich löste nun die 9 g des o-toluylaldoximreichen Öles in 30 ccm absolutem Äther und versetzte diese Lösung mit 10 ccm meiner ätherischen Salzsäure. Den entstehenden Niederschlag saugte ich ab und wusch mit etwas absolutem Äther nach. Das Filtrat versetzte ich von neuem mit 10 ccm ätherischer Salzsäure und gewann dadurch eine neue Menge

salzsauren Salzes. Dieses Verfahren wiederholte ich sieben Mal. Beim achten Zusatz von ätherischer Salzsäure erschien kein weiterer Niederschlag mehr.

Die sieben Fraktionen des salzsauren Salzes wurden getrocknet und dann, jede für sich, in passenden Reagenzröhren mit kalter Sodalösung zersetzt. Die ersten beiden Fraktionen schieden hierbei ein Öl ab, die dritte, vierte und fünfte ergaben Krystalle, die sofort zerflossen, die sechste und siebente ergaben einen Krystallbrei, der bei gewöhnlicher Temperatur fest blieb. Alle sieben Fraktionen wurden nun durch Waschen mit Wasser von anhaftender Soda- und Kochsalzlösung befreit und über Nacht in's Freie gestellt, die Temperatur betrug in dieser Nacht etwa 0°. Am nächsten Morgen waren alle Fraktionen bis auf die erste fast vollständig erstarrt. Ich strich nun die sechs erstarrten Fraktionen auf einen kalten Thonteller und liess sie zwei Tage darauf stehen. Sie zeigten dann alle nahezu denselben Schmelzpunkt von etwa 44—46°. Sie wurden vereinigt und ein Mal aus leicht siedendem Ligroin umkrystallisiert, aus welchem prächtige, lange, flache Nadeln anschossen. Diese Krystalle zeigten jetzt ganz scharf den Schmelzpunkt 49°, welchen Dollfus für das nur in der α-Form existierende o-Toluylaldoxim angiebt. Ihr Stickstoffgehalt stimmte gleichfalls mit der Berechnung überein.

0,1435 g Subst.: 13,2 ccm N bei 22° und 760 mm.

C_8H_9ON berechnet: 10,37 % N,

Gefunden: 10,42 % N.

Es lag also o-Toluylaldoxim vor. Die Menge desselben betrug 3 g.

b) Verarbeitung des rohen Tolunitrils.

Die Gesamtmenge des rohen Nitrils betrug 185 g. Es bildete ein dunkelbraunes, fluoreszierendes Öl.

Um dasselbe von geringen Mengen Toluylaldehyd zu befreien, wurde die ganze Menge mit 40prozentiger Natriumbisulfitlösung ausgeschüttelt. Beim Zersetzen der Bisulfitlösung mit Soda wurden nur etwa 1,5 g eines hellgefärbten Öles erhalten, das wahrscheinlich aus einem Gemisch von o- und p-Toluylaldehyd bestand, auf dessen weitere Verarbeitung aber der geringen Menge wegen verzichtet wurde.

Das von Aldehyd befreite Nitrilgemisch wurde nun, um es von harzigen Verunreinigungen zu befreien, mit Wasserdampf destilliert. Dabei gingen 162 g eines fast farblosen Öles über, während im Kolben etwa 10—20 g einer zähen Masse zurückblieben, die nicht weiter untersucht wurde. Das Öl wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Intervalle, in denen die Fraktionen aufgefangen wurden, sowie deren Mengen, sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

I. 100—140°	II. 140—200°	III. 200—220°
64,5 g	5 g	87,5 g

Die erste Fraktion bestand grösstenteils aus Toluol, war also wertlos, ebenso konnte die zweite ihrer geringen Menge wegen vernachlässigt werden. Die dritte war die Hauptfraktion, sie musste, wie vorauszusehen war, o- und p-Tolunitril enthalten, deren Siedepunkte bei 203 bezw. 218° liegen. Um eine Trennung der beiden Nitrile herbeizuführen unterwarf ich diese Fraktion einer zweimaligen fraktionierten Destillation und erhielt schliesslich die folgenden Fraktionen.

I. 206—208°	II. 208—210°	III. 210—212°
27,5 g	26 g	14 g

Bei gewöhnlicher Temperatur blieben alle drei Fraktionen ölig, im Kältegemisch aber schieden alle drei weisse Krystalle ab, und zwar am meisten die letzte, am wenigsten die erste. Diese wurden möglichst rasch unter Kühlung abgesaugt und auf Thon gepresst. Ihre Menge betrug 6 g. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 28—29°. Sie waren also p-Tolunitril. Ihr Stickstoffgehalt stimmte gleichfalls mit der Berechnung überein.

0,1410 g Subst.: 15 ccm N bei 18° und 762 mm.

$C_8 H_7 N$ berechnet: 11,96 % N,

Gefunden: 12,32 % N.

Aus dem von dem p-Tolunitril abgesaugten Öle das o-Tolunitril in reiner Form gewinnen zu wollen, war aussichtslos, da dasselbe flüssig ist, und da sein Siedepunkt nur wenig unterhalb von dem des p-Tolunitrils liegt. Um aber trotzdem die Anwesenheit von o-Tolunitril nachzuweisen, führte ich das Gemisch der beiden Nitrile in die entsprechenden Säuren über und identificierte diese durch ihre Schmelzpunkte. Zu diesem Zweck erhitzte ich 10 g der ersten Fraktion, die vermutlich das meiste o-Tolunitril enthielt, mit einem Gemisch von 60 g conc. Schwefelsäure und 20 g Wasser. Hierbei trat zunächst vollständige Lösung ein, und bei weiterem Erhitzen bildeten sich wieder zwei Schichten, von denen die obere aus dem Gemisch der Toluylsäuren bestand, während die untere nur schwefelsaures Ammonium und überschüssige Schwefelsäure enthielt. Ich verdünnte nun das Ganze mit Wasser, saugte die ungelöst bleibenden Säuren ab und wusch einige Male mit Wasser nach. Die Trennung der Säuren führte ich nach den Angaben von Fittig[1]) und Ramsay durch. Ich stellte danach zunächst deren Calciumsalze her, indem ich die rohen Säuren unter

---

[1]) Annalen 168. 247.

Erwärmen auf dem Wasserbade in Wasser aufschlämmte und solange Kalkmilch hinzufügte, bis die Flüssigkeit gerade alkalisch reagierte. Dann filtrierte ich geringe Mengen von Verunreinigungen ab und dampfte das Filtrat zur Krystallisation ein. Die erste Krystallisation ergab 2,5 g Calciumsalz, dessen Säure bei 176—177° schmolz, dies ist der Schmelzpunkt der p-Toluylsäure. Durch weiteres Einengen der Mutterlauge erhielt ich 1 g Calciumsalz, dessen Säure unscharf bei 80—100° schmolz, es lag also jetzt schon ein Gemisch von o- und p-toluylsaurem Calcium vor. Das Filtrat von dieser zweiten Krystallfraktion dampfte ich zur Trockne ein und krystallisierte den Rückstand aus 85prozentigem Alkohol um. Dabei erhielt ich 4 g Calciumsalz einer Säure von Schmelzpunkt 96—98°. Dieser näherte sich schon dem der o-Toluylsäure. Durch nochmaliges Umkrystallisieren dieser 4 g aus 85prozentigem Alkohol erhielt ich 2,5 g reines o-toluylsaures Calcium; die daraus freigemachte Säure schmolz scharf bei 102°, dem Schmelzpunkt der o-Toluylsäure. Damit war auch der Beweis für die Anwesenheit von o-Tolunitril in dem rohen Nitril erbracht.

2. **Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf o-Xylol.**

Da das o-Xylol ein verhältnismässig teures Material ist, verzichtete ich darauf, Ausbeuteversuche mit verschieden zusammengesetzten Aluminiumchloridgemischen zu machen und beschränkte mich darauf nur einen Versuch durchzuführen.

Bei diesem Versuche brachte ich 50 g o-Xylol und 30 g trocknes Knallquecksilber mit einem Aluminiumchloridgemisch bestehend aus 35 g sublimiertem Aluminiumchlorid, 10 g

krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 7 g Aluminiumhydrat zur Reaktion. Der Versuch wurde genau unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie ich sie beim Toluol beschrieben habe. Beim Aufgiessen der Reaktionsmasse auf Eis wurde hier jedoch kein Öl erhalten wie beim Toluol, sondern es schied sich ein teilweis festes Produkt aus. Ich hätte dies nun absaugen und durch Krystallisation zu reinigen versuchen können, indessen zog ich es vor, den sichereren Weg zu wählen und die Gewinnung des rohen Oximes und Nitriles in der beim Toluol bewährten Weise vorzunehmen.

Ich erhielt hierbei 10,6 g eines festen Oximes. Die weitere Verarbeitung der ätherischen Nitrillösung soll später beschrieben werden.

a) Untersuchung des rohen Oximes.

Um das rohe Oxim von geringen Mengen brauner Schmieren zu befreien, wurde die ganze Menge in absolutem Äther gelöst und durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas unter Eiskühlung als salzsaures Salz gefällt. Dieses wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und mit kalter Sodalösung zersetzt. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Oximes war unscharf und lag zwischen 75 und 95°; als das wiedererstarrte Oxim nochmals geschmolzen wurde, lag sein Schmelzpunkt bedeutend niedriger und zwar unscharf zwischen 55 und 72°. Dies musste seinen Grund darin haben, dass sich die aus dem salzsauren Salz erhaltene, schwerer schmelzbare Syn- oder β-Form beim Schmelzen in die leichter schmelzende, beständigere Anti- oder α-Form umgelagert hatte.

Nach einigen vergeblichen Versuchen das Oxim durch Umkrystallisieren, z. B. aus Benzol, woraus es in schönen Nadeln krystallisiert, zu reinigen, nahm ich wieder meine Zuflucht zu der Darstellung der Natriumsalze. Ich schmolz das Oxim

zunächst eine Zeit lang auf dem Wasserbade um es vollständig in die α-Form überzuführen und löste es dann — seine Menge betrug 8 g — unter Erwärmen in 30 ccm 8prozentiger Natronlauge. Beim Erkalten schied sich ein Natriumsalz in glänzenden Krystallschuppen aus. Diese wurden abgesaugt und auf Thon scharf abgepresst. Ihr Gewicht betrug 3 g. Beim Zersetzen mit Kohlensäure in wässeriger Lösung lieferte es ein Oxim vom Schmelzpunkt 106°, der sich auch beim Umkrystallisieren aus Benzol nicht mehr veränderte. Der Stickstoffgehalt stimmte mit dem für Dimethylbenzaldoxim berechneten Werte überein.

0,0790 g Subst.: 6,6 ccm N bei 21° und 760 mm.

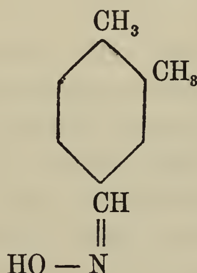
$C_9H_{11}ON$ berechnet: 9,40 % N,

Gefunden: 9,52 % N.

Ein 1·2-Dimethylbenzaldoxim von diesem Schmelzpunkt war in der Litteratur nicht zu finden; um die Stellung der neueingetretenen Aldoximgruppe zu ermitteln, führte ich es deshalb in die entsprechende Benzoësäure über. Wenn der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure auf eine der bekannten 1·2-Dimethylbenzoësäuren stimmte, so war damit auch die Frage nach der Konstitution meines Oximes entschieden.

Um aus dem Oxim die Säure zu gewinnen, erhitzte ich 0,4 g desselben mit 2 g Wasser und 6 g conc. Schwefelsäure 5—10 Minuten am Rückflusskühler. Beim Vermischen der Reagenzien trat zuerst vollständige Lösung ein. Beim Erwärmen bildeten sich wieder zwei Schichten, darauf erschienen im Kühlrohr einige Öltropfen, und schliesslich überzog sich der Hals nnd der Bauch des Kölbchen, in dem die Reaktion vorgenommen wurde, mit weissen Krystallen. Ich hörte nun mit dem Erhitzen auf und trieb die Reaktionsprodukte durch einen kräftigen Dampfstrom über. Dabei erhielt ich zunächst einige Öltropfen, dann weisse Krystalle. Beide wurden getrennt aufgesammelt. Die Krystalle lösten sich in Sodalösung und zeigten nach dem Abpressen auf Thon den

Schmelzpunkt 163°. Dies ist der Schmelzpunkt der bekannten 1·2-Dimethyl-4-benzoësäure. Das Öl bestand vermutlich aus dem entsprechenden Aldehyd. Um es in die Säure überzuführen, schüttelte ich es so lange mit verdünnter, alkalischer Kaliumpermanganatlösung, bis es vollständig in Lösung gegangen war. Dann entfernte ich den Überschuss des Permanganats durch einige Tropfen Alkohol und filtrierte vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Das Filtrat versetzte ich mit einigen Tropfen Salzsäure und erhielt dadurch einen weissen krystallinischen Niederschlag der nach dem Abfiltrieren und Trocknen den Schmelzpunkt 163° zeigte, er bestand demnach aus 1·2-Dimethyl-4-benzoësäure. In dem Oxim von Schmelzpunkt 106° lag demnach 1·2-Dimethyl-4-benzaldoxim vor.



Da es aus seinem Natriumsalz erhalten worden war, musste es in der α-Form vorliegen. Um auch die β-Form kennen zu lernen, stellte ich in der bekannten Weise mit Hülfe von absolut ätherischer Salzsäure das salzsaure Salz dar und zersetzte dieses mit kalter Sodalösung. Dabei erhielt ich ein Oxim, das wieder bei 106° schmolz. Das 1·2-Dimethyl-4-benzaldoxim existiert also nur in einer Form.

Die alkalische Mutterlauge von dem Natriumsalz dieses Oximes sättigte ich mit Kohlensäure und gewann dadurch 4,5 g Oxim zurück. Alle Versuche, aus diesem Oxim ein mit dem ersten isomeres auszuscheiden, schlugen fehl.

Durch nochmaliges Behandeln mit Natronlauge in der oben beschriebenen Weise konnte ich daraus noch 1,5 g Natriumsalz des bei 106° schmelzenden Oxims gewinnen.

Um nachzuweisen, ob überhaupt noch ein zweites Oxim vorhanden war, führte ich den Rest nach der schon früher angewandten Methode durch Erhitzen mit Schwefelsäure in die entsprechende Säure über. Ich erhielt dabei aus 1,5 g Oxim 0,7 g einer Säure, die sofort bei 162—163° schmolz, also ebenfalls 1·2-Dimethyl-4-benzoësäure war. Damit war bewiesen, dass nur ein Oxim nämlich das der 1·2-4-Stellung erhalten worden war.

b) Verarbeitung des rohen Nitrils.

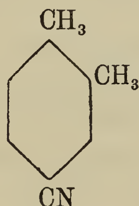
Die ätherische, vom Oxim befreite Lösung des Nitrils wurde auf dem Wasserbade eingedampft und das rückständige Öl, um es von Schmieren zu reinigen, der Dampfdestillation unterworfen. Dabei ging zunächst ein Öl über, dann ein fester Körper. Dieser wurde für sich aufgesammelt und auf Thon abgepresst. Seine Menge betrug 2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er scharf auf 66°. Der Stickstoffgehalt stimmte auf Dimethylbenzonitril.

0,1600 g Subst.: 14,6 ccm N bei 17° und 761 mm.

C_9H_9N berechnet: 10,69 % N,
Gefunden: 10,60 % N.

Ein derartiges Nitril war in der Litteratur nicht aufgeführt. Um es zu identifizieren, musste ich also in die entsprechende, voraussichtlich bekannte Säure überführen und deren Schmelzpunkt bestimmen. Zu diesem Zweck erhitzte ich 0,5 g mit 1 g Wasser und 3 g conc. Schwefelsäure etwa 10—15 Minuten lang in einem grossen Reagenzglase, das ich mit einem kurzen Steigrohr versehen hatte. Nach dem Erkalten verdünnte ich mit Wasser und ätherte aus.

Der ätherischen Lösung entzog ich, nachdem ich sie vorher filtriert hatte, durch Schütteln mit Sodalösung die gebildete Säure. Beim Versetzen der Sodalösung mit Salzsäure schied sich diese dann als krystallinischer Niederschlag aus. Ihr Schmelzpunkt lag nach dem Trocknen bei 163°. Dies ist der Schmelzpunkt der schon oben erwähnten 1·2-Dimethyl-4-benzoësäure. Das erhaltene Nitril vom Schmelzpunkt 66° war also das der 1·2-4-Stellung.



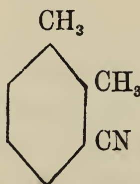
Die Angaben von Kreysler[1]) über dieses Nitril sind also mindestens dahin zu berichtigen, dass dasselbe nicht flüssig ist sondern erst bei 66° schmilzt.

Das bei der Dampfdestillation erhaltene Öl wurde getrocknet und fraktioniert destilliert. Die über 200° siedenden Fraktionen — etwa 1,5 g — wurden näher untersucht. Aus den letzten zwischen 230—240° übergegangenen Anteilen schieden sich noch 0,1 g des bei 66° schmelzenden Nitrils aus. Aus dem Öle noch ein zweites Nitril als solches zu gewinnen, musste aufgegeben werden, da dieses vermutlich flüssig war und die Menge von 1,5 g zu seiner Reindarstellung nicht ausgereicht hätte. Um aber wenigstens die Anwesenheit eines zweiten, isomeren Nitrils nachzuweisen, wurden die 1,5 g Öl in der oben beschriebenen Weise mit Schwefelsäure verseift. Dabei wurden 0,75 g einer Säure von einem unscharfen Schmelzpunkt erhalten, der zwischen 115—130° lag.

---

[1]) B. 18. 1712.

Um zu versuchen, diese in zwei Isomere zu zerlegen, stellte ich in der beim Toluol beschriebenen Art ihr Calciumsalz her und krystallisierte dieses in vier Fraktionen aus Wasser. Die vierte Fraktion wurde durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trokne erhalten. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Säuren lagen bei 162°, 115—120°, 139—142 bezw. 140—143°. Das erste Salz enthielt also die Säure 1·2-4-Stellung, das zweite enthielt ein Gemisch zweier Säuren, die Säure der dritten und vierten Fraktion näherte sich in ihrem Schmelzpunkt dem der Säure der 1·2-3-Stellung, der 142—143° beträgt. Die Gesamtmenge dieser Säure betrug 0,02 g, sie wurde noch ein Mal aus Wasser umkrystallisiert und schmolz nun scharf bei 142—143°. In dem rohen Nitril war also auch das der 1·2-3-Stellung enthalten.



3. Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf m-Xylol.

Da das m-Xylol ziemlich billig zu haben ist, stellte ich hier wieder eine Reihe von Ausbeuteversuchen mit verschieden zusammengesetzten Aluminiumchloridgemischen an, welche ergaben, dass man beim m-Xylol noch mehr krystallwasserhaltiges Aluminiumchlorid anwenden muss als beim Toluol, um die günstigsten Ausbeuten an Oxim zu erhalten.

Zu dem Versuche, welcher die grössten Mengen Oxim geliefert hatte, wurden 40 g m-Xylol, 20 g trocknes Knallquecksilber und ein Aluminiumchlorid, bestehend aus 24 g

sublimiertem Aluminiumchlorid, 10 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 5 g trocknem Aluminiumhydrat, verwendet. Der Versuch wurde in genau derselben Weise durchgeführt wie beim Toluol. Das erhaltene Oxim war fest, seine Menge betrug 5,4 g. Zur Gewinnung des rohen Nitrils wurde die ätherische Lösung von Äther befreit und, um überschüssiges Xylol zu entfernen, bis auf 155° abdestilliert. Der dabei erhaltene ölige Rückstand wog 10,3 g.

Es folgt die Untersuchung der Rohprodukte.

a) Untersuchung des rohen Oxims.

Die Gesamtmenge des rohen Oximes betrug 21 g.

Um geringe Mengen von Schmieren aus dem Rohprodukt zu entfernen, wurde hier ebenso verfahren wie beim o-Xylol. Das Produkt wurde in absolutem Äther gelöst und durch trocknen Chlorwasserstoff als salzsaures Salz ausgeschieden. Dieses wurde abfiltriert mit Äther gewaschen, getrocknet und mit kalter Sodalösung zersetzt. Das so erhaltene Oxim musste in seiner β-Form vorliegen; um es in die beständigere und daher für die Untersuchung geeignetere α-Form umzulagern, wurde es zwei Stunden im Wasserbade flüssig erhalten. Nach dem Erkalten wurde es in mehreren Fraktionen aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Alle Fraktionen zeigten denselben Schmelzpunkt 85—86° bis auf die letzte, die nicht vollständig rein zu erhalten war, und von der ich deshalb keine Schmelzpunktsbestimmung machen konnte. Sämtliche Fraktionen, mit Ausnahme der letzten, wurden daher vereinigt und nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Der Körper schmolz jetzt wieder bei 85—86° er war also einheitlich. Sein Stickstoffgehalt stimmte auf Dimethylbenzaldoxim.

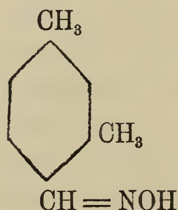
0,1700 g Subst.: 14 ccm N bei 19° und 760 mm.

$C_9H_{11}ON$ berechnet: 9,40 % N,

Gefunden: 9,47 % N.

Um von diesem Oxim auch die β-Form darzustellen, wurden 2 g der reinen α-Form in der oben beschriebenen Weise mit Hilfe von absolut ätherischer Salzsäure und durch Zersetzen des erhaltenen salzsauren Salzes mit kalter Sodalösung in die β-Form umgewandelt. Diese liess sich aus gewöhnlichem Alkohol sehr gut krystallisieren, da sie hierin bedeutend schwerer löslich ist als die α-Form. Sie scheidet sich in Gestalt ganz feiner, langer, verfilzter Nadeln aus, welche bei raschem Erhitzen scharf bei 126° schmolzen.

Da dieses Oxim bisher noch nicht bekannt war, führte ich, um zu entscheiden, welches Stellungsisomere in ihm vorlag, 1 g der reinen α-Form in die entsprechende Säure über und zwar that ich dies in der beim o-Xylol beschriebenen Weise durch Erhitzen mit 75prozentiger Schwefelsäure. Nach dem Reinigen schmolz die erhaltene Säure scharf bei 124—125°, dem Schmelzpunkte der 1·3-Dimethyl-4-benzoësäure. In dem Oxim lag also das der 1·3-4-Stellung vor.



Um mich zu überzeugen, dass ich wirklich nur eines der möglichen isomeren Oxime erhalten hatte, wandelte ich die letzte beim Reinigen des Oximes gewonnene Fraktion — etwa 0,4 g — in der bekannten Weise in die entsprechende Säure um. Diese schmolz scharf bei 124—125°. Damit war bewiesen, dass nur ein stellungsisomeres Oxim entstanden war.

b) Verarbeitung des rohen Nitrils.

Die Gesamtmenge des rohen auf 155° abdestillierten Nitrils betrug 120 g. Da dasselbe bei längerem Stehen einige derbe Krystalle abgeschieden hatte, stellte ich es über Nacht hinaus in die Winterkälte — (— 12°) —, wodurch sich die Menge der Krystalle noch bedeutend vermehrte.

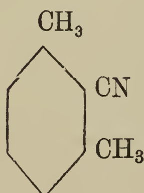
Ich saugte dieselben rasch ab und krystallisierte sie aus Alkohol um, aus dem sie in Form von derben, leicht spaltenden Prismen herauskamen. Sie zeigten nunmehr scharf den Schmelzpunkt 90—91°. Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf Dimethylbenzonitril.

0,1518 g Subst.: 14 ccm N bei 21° und 760 mm.

C_9H_9N berechnet: 10,69 % N,

Gefunden: 10,50 % N.

Demnach war der vorliegende Körper 1·3-Dimethyl-2-benzonitril,



welches erst vor kurzem von anderer Seite[1]) dargestellt worden ist und dessen Schmelzpunkt daselbst zu 89° angegeben wird. Der Schmelzpunkt der daraus gewonnenen 1·3-Dimethyl-2-benzoësäure stimmte gleichfalls mit der dortigen Angabe überein, er wurde bei 116° gefunden.

Das Vorhandensein dieses Nitrils unter den Reaktionsprodukten ist deshalb merkwürdig, weil kein ihm entsprechendes Oxim aufgefunden worden war.

---

[1]) William Noyes, Americain Chemical Journal 20. 790.

Das Filtrat von dem rohen 1·3-Dimethyl-2-benzonitril wurde durch Ausschütteln mit Bisulfitlösung von etwas beigemengten Aldehyd befreit, der aber seiner geringen Menge wegen füglich vernachlässigt werden konnte. Der Rest wurde der fraktionierten Destillation unterworfen. Die Ergebnisse sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

I. bis 200°	II. 200—220°	III. 220—230°
47 g	5 g	52 g

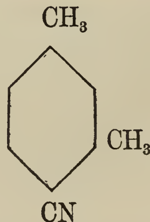
Die erste Fraktion bestand grösstenteils aus unverändertem, überschüssigen m-Xylol und konnte daher vernachlässigt werden, ebenso die zweite, ihrer geringen Menge wegen, die dritte war die Hauptfraktion. Beim Stehen über Nacht erstarrte diese Fraktion fast vollständig und liess sich dann gut auf Thon abpressen. Ein Umkrystallisieren des so erhaltenen Produktes erwies sich als nicht nötig, da es vollständig einheitlich aussah und scharf bei 24° schmolz. Sein Stickstoffgehalt stimmte auf Dimethylbenzonitril.

0,1692 g Subst.: 16 ccm N bei 21° und 760 mm.

C_9H_9N berechnet: 10,69 % N,

Gefunden: 10,77 % N.

Demnach lag hier 1·3-Dimethyl-4-benzonitril vor,



dessen Schmelzpunkt zu 24° angegeben wird.

Der Schmelzpunkt der daraus dargestellten Säure stimmte gleichfalls mit dem der 1·3-Dimethyl-4-benzoësäure überein, er lag bei 124°.

4. Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf p-Xylol.

Das reine p-Xylol ist verhältnismässig teuer, ich begnügte mich deshalb hier wieder mit einem einzigen Versuche, den ich in der schon mehrfach beschriebenen Weise durchführte. Ich brachte dabei 35 g p-Xylol mit 20 g trockenem Knallquecksilber durch ein Gemisch von 24 g sublimiertem Aluminiumchlorid, 7 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 5 g getrocknetem Aluminiumhydrat zur Reaktion.

Beim Erkalten der eingedampften Ätherlösung schied sich hier rasch ein dicker Krystallbrei aus. Da die Krystalle, lange feine Nadeln, einheitlich aussahen und ihre Menge sehr beträchtlich war, saugte ich sie sofort ab. Die trockne Substanz wog 6 g. Durch einmaliges Krystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol wurde sie vollkommen rein erhalten in Form von langen, feinen, weissen verfilzten Krystallnadeln. Beim raschen Erhitzen schmolz die Substanz scharf bei 139°; liess man sie wieder erstarren und schmolz sie nochmals, so verflüssigte sie sich schon viel tiefer, nämlich unscharf bei 60—65°. Dieser Umstand legte mir nahe, dass ich es mit einem Oxim zu thun hatte und zwar mit dessen β-Form, welche durch das Schmelzen in die leichter flüssige α-Form übergegangen war. Ich versuchte daher durch Kochen mit conc. Salzsäure, Hydroxylamin abzuspalten und dieses in alkalischer Lösung mit Quecksilberchlorid nachzuweisen. Ich erhielt dabei einen schwarzen Niederschlag von Quecksilberoxydul, der durch die reduzierende Wirkung

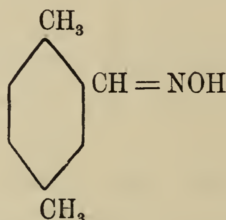
des Hydroxylamins entstanden war. Der Stickstoffgehalt des Körpers stimmte gleichfalls auf Dimethylbenzaldoxim.

0,1675 g Subst.: 13,8 ccm bei 20° und 760 mm.

$C_9 H_{11} ON$ berechnet: 9,40 % N,

Gefunden: 9,43 % N.

Über die Konstitution des Oxims konnte kein Zweifel herrschen, da sich vom p-Xylol nur ein Stellungsisomeres ableiten kann, nämlich das der 1·4-2-Stellung.



Um auch die α-Form des Oxims in reinem Zustande zu erhalten, wurden 1,5 g der β-Form geschmolzen und längere Zeit flüssig erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Masse aus Alkohol krystallisiert, in welchem sie jetzt bedeutend leichter löslich war als vorher. Sie zeigte jetzt scharf den Schmelzpunkt 60°.

Der vom Quecksilberchlorid befreiten, ursprünglichen ätherischen Lösung liess sich durch Schütteln mit Kali kein Oxim mehr entziehen, sie wurde eingedampft und wie früher der fraktionierten Destillation unterworfen. Die zwischen 220—240° übergehenden Anteile, im Betrage von etwa 4 g, erstarrten beim Einstellen in eine Kältemischung vollständig, zerflossen jedoch wieder sehr schnell bei gewöhnlicher Temperatur. Um sie abpressen zu können, kühlte ich den Thonteller, sowie den Spatel auf 0° ab, strich die erstarrte Masse rasch auf den Thon und brachte das Ganze sogleich in ein geschlossenes Gefäss mit Eis, worin ich es einige Stunden verharren liess. Darauf brachte ich die Krystalle sofort in ein geeignetes Präparatenglas, in welchem sie sofort

wieder zerflossen. Ihre Menge betrug 2 g. Um den Schmelzpunkt zu bestimmen, füllte ich etwas von dem flüssigen Körper in ein Schmelzpunktröhrchen, befestigte dieses am Thermometer und brachte das Ganze in eine Kältemischung. Nach dem Erstarren des Öles tauchte ich das Thermometer mit dem Röhrchen in ein kleines Becherglas, das mit Wasser von 0° gefüllt war, und liess dieses sich von selbst langsam erwärmen. Auf diese Weise fand ich den Schmelzpunkt des Körpers bei 5,5°. Sein Stickstoffgehalt simmte auf Dimethylbenzonitril.

0,1903 g Subst.: 17,8 ccm N bei 18° und 757 mm.

$C_9 H_9 N$ berechnet: 10,69 % N,

Gefunden: 10,76 % N.

Da nur ein Stellungsisomeres möglich war, konnte der Körper nur das bisher noch nicht dargestellte 1·4-Dimethyl-2-benzonitril sein.



Der Schmelzpunkt der daraus durch Verseifen erhaltenen Säure stimmte auf die bekannte 1·4-Dimethyl-2-benzoësäure, er betrug 132°.

5. Einwirkung von Knallquecksilber und Aluminiumchlorid auf Mesitylen.

Auch hier begnügte ich mich der Kostbarkeit des Mesitylens wegen mit einem einzigen Versuch. Ich führte ihn genau so aus, wie ich es eingangs beim Toluol beschrieben habe, und zwar verwandte ich dazu 40 g Mesitylen, 20 g

trocknes Knallquecksilber und ein Gemisch von 24 g sublimiertem Aluminiumchlorid, 7 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 5 g getrocknetem Aluminiumhydrat.

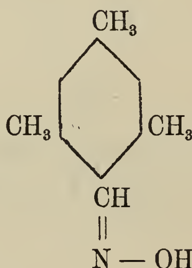
Nach dem Eindampfen und Erkalten der ätherischen, die Reaktionsprodukte enthaltenden Lösung schied sich auch hier wieder in beträchtlicher Menge ein Krystallbrei von feinen langen Nadeln aus, der dem beim p-Xylol erhaltenen sehr ähnlich sah. Er wurde abgesaugt und durch einmaliges Krystallisieren aus Alkohol gereinigt. Das Gewicht betrug 3,5 g. Der Schmelzpunkt wurde bei raschem Erhitzen bei 180—181° gefunden gegenüber dem von Hantzsch[1]) für β-Mesithylaldoxim zu 179° angegebenen. Der Stickstoffgehalt stimmte gleichfalls auf Mesitylaldoxim.

0,1420 g Subst.: 10,6 ccm N bei 19° und 745 mm.

$C_{10}H_{13}ON$ berechnet: 8,59 % N,

Gefunden: 8,42 % N.

Der Körper war also das bereits bekannte β-Mesitylaldoxim.



Um auch die α-Form zu erhalten, wurde 1 g der β-Form im Ölbade geschmolzen und einige Stunden flüssig erhalten. Die erkaltete Masse zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122—124° gegenüber dem von Hantzsch für α-Mesitylaldoxim zu 124° angegebenen.

---

[1]) B. 28. 747.

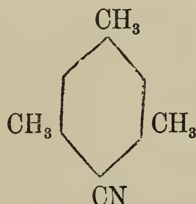
Die von dem rohen Mesitylaldoxim abgesogene Flüssigkeit musste noch das entsprechende Nitril enthalten. Sie wurde auf 200° abdestilliert und der Rest in Eiswasser gestellt. Dadurch schied sich eine grosse Menge derber Krystalle ab von ganz anderem Aussehen als die zuerst erhaltenen. Sie wurden gleichfalls abgesaugt und aus etwa 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Sie zeigten sofort den Schmelzpunkt 53° des 1·3·5-Trimethylbenzonitrils. Ihr Stickstoffgehalt simmte gleichfalls auf Trimethylbenzonitril.

0,1195 g Subst.: 10,2 ccm N bei 17° und 742 mm.

$C_{10}H_{11}N$ berechnet: 9,67 % N,

Gefunden: 9,66 % N.

Es lag also das symmetrische Trimethylbenzonitril vor.



Seine Menge betrug im reinen Zustande 5,3 g.

Zusammenfassung.

Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid und Knallquecksilber auf die genannten fünf Benzolhomologen sind demnach erhalten worden:

1. Aus Toluol:
   o-Oxim und Nitril,
   p-Oxim und Nitril.
2. Aus o-Xylol:
   vic-Nitril,
   as-Oxim und Nitril.
3. Aus m-Xylol:
   vic-Nitril,
   as-Oxim und Nitril.
4. Aus p-Xylol:
   Oxim und Nitril.
5. Aus Mesitylen:
   Oxim und Nitril.

Hierbei ist besonders bemerkenswert, dass beim o- und m-Xylol nur jeweils ein Oxim und zwar immer das asymmetrische entstanden ist, während von den Nitrilen die zu erwartenden beiden Stellungsisomeren erhalten worden sind. Der Grund hierfür dürfte wohl darin zu suchen sein, dass die räumlich umfangreichere Aldoximgruppe schwerer in Orthostellung neben schon vorhandene Seitenketten einzutreten vermag als die bedeutend kleinere Nitrilgruppe. Es läge hier dann eine Analogie des Viktor Meyer'schen Esterificationsgesetzes vor.

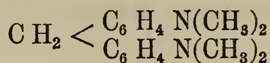
Teil II.

Über die Einwirkung von Knallquecksilber auf Phenol.

Einleitung.

Nach Veröffentlichungen aus den Jahren 1874 Ber. der Deutsch. Chem. Ges. Bd. 7, 1244 und 1875 ibid. Bd. 8, 518, erhielt Steiner durch Einwirkung von Knallquecksilber auf Anilin in alkoholischer Lösung ohne äussere Wärmezufuhr in ziemlich glatter Reaktion Phenylharnstoff und Diphenylguanidin.

Im vergangenen Jahre studierte Bertsch im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Knallquecksilber auf Dimethylanilin und auf Monomethylanilin. Die Reaktion verläuft hier wesentlich schwerer, nach seinen jetzt veröffentlichten Angaben am günstigsten, wenn man Knallquecksilber langsam in auf etwa 160° erhitztes Dimethylanilin einträgt. Er bekam aus Dimethylanilin Tetramethyldiamidodiphenylmethan:



$$CH_2 < \begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$

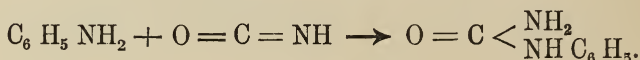
und einen hellgelb gefärbten Körper, den er bisher nicht identifizieren konnte. Monomethylanilin lieferte keine fassbaren Produkte.

Während also durch Einwirkung von Knallquecksilber auf primäres aromatisches Amin Harnstoffderivate erhalten wurden, gab tertiäres Amin Diphenylmethanderivat. Die erstere Reaktion ist leicht zu formulieren, wenn man

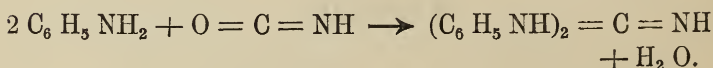
entsprechend den neuesten Untersuchungen von Scholl und Nef die Knallsäure als Carbyloxim: $C = NOH$ betrachtet. Dieses lagert sich dann bei der Reaktion zunächst um in Isocyansäure, und letztere kondensiert sich einfach mit einem resp. zwei Molekülen Anilin, entsprechend den folgenden Gleichungen:



$$C = NOH \longrightarrow O = C = NH.$$



$$C_6H_5NH_2 + O = C = NH \longrightarrow O = C < {NH_2 \atop NH\,C_6H_5}.$$



$$2\,C_6H_5NH_2 + O = C = NH \longrightarrow (C_6H_5NH)_2 = C = NH + H_2O.$$

Schwieriger ist die von Bertsch gefundene Reaktion durch Gleichungen auszudrücken. Es spielt sich hier wahrscheinlich ein ähnlicher Vorgang ab wie bei der Oxydation von Dimethylanilin zu Methylviolett, indem eine Methylgruppe des Dimethylanilins den Methankohlenstoff des zu bildenden Tri- resp. Diphenylmethanderivates liefert. Hierbei sind die Bestandteile des Knallsäuremoleküls in dem neugebildeten Molekül überhaupt nicht mehr wiederzufinden, vielmehr fungierte jenes nur als ein geeignetes Oxydationsmittel, vielleicht, nachdem es sich vorher in das Isocyansäuremolekül umgelagert hatte.

Es war nun interessant zu erfahren, welche Derivate das Knallquecksilber mit dem Phenol liefern würde. Diese Frage wurde Gegenstand der folgenden Arbeit.

Einwirkung von Knallquecksilber auf Phenol.

Das nötige Knallquecksilber stellte ich mir selbst nach der bekannten Vorschrift von Lobry de Bruyn[1] her. Ich wusch das Rohprodukt mehrmals mit Wasser aus und darauf zwei Mal mit Alkohol, wobei ich jedes Mal scharf absaugte. In diesem Zustande verwendete ich es zu allen Reaktionen, da ich eine weitere Reinigung von etwas beigemengtem Quecksilber nicht für nötig hielt. Trocken wollte ich es der Gefahr einer Explosion wegen nicht verwenden. Alkoholfeucht machte ich es deshalb, weil Alkohol leichter verdampft als Wasser und sich eventuell auch dem Phenol leichter beimischt als dieses.

Zunächst stellte ich nun einige Reagenzrohrversuche an, die mir zeigen sollten, bei welcher Temperatur eine merkliche Reaktion zwischen Knallquecksilber und Phenol stattfindet. Ich fand, dass etwa 140—150° die günstigste Temperatur sei. Es findet zwar auch schon früher eine Umsetzung statt, was an der Braunfärbung des Phenols zu erkennen ist, jedoch verlief sie zu langsam für meine Zwecke, da ich beim Arbeiten mit grösseren Mengen das Knallquecksilber in Portionen eintragen und jedes Mal das Ende der Reaktion abwarten musste.

Ich erhitzte nun in einem offenen Rundkolben von circa 1 Liter Inhalt 200 g Phenol im Ölbade auf etwa 140° und trug langsam in Portionen von 2—3 g 65 g alkoholfeuchtes

---

[1]) Ber. 19. 1370.

Knallquecksilber (aus 50 g Hg) ein. Dabei erfolgte jeweils durch die plötzliche Verdampfung des Alkohols zuerst ein schwaches Zischen, dann trat eine ruhige Gasentwickelung ein. Erst wenn diese nachgelassen hatte, fügte ich neues Knallquecksilber hinzu. Im Laufe der Reaktion, die etwa eine Stunde in Anspruch nahm, färbte sich das Phenol dunkelbraun, während fein verteiltes metallisches Quecksilber zur Ausscheidung gelangte. Nach beendigtem Eintragen liess ich den Kolbeninhalt etwas erkalten und fügte Wasser und verdünnte Salzsäure hinzu, um etwa entstandene Quecksilberverbindungen zu zerlegen. Dann leitete ich unter Erwärmen im Ölbade einen kräftigen Dampfstrom durch den Kolben, um überschüssiges Phenol abzutreiben. Das Destillat sammelte ich auf und gewann daraus nur reines Phenol zurück, etwaige Reaktionsprodukte waren darin nicht enthalten.

Der Destillationsrückstand bestand aus einer dunklen wässerigen Lösung und einer darunter liegenden, braunen, zähen, von Quecksilbertröpfchen durchsetzten Harzmasse. Die wässerige Schicht wurde zunächst filtriert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff von Quecksilber befreit, wobei das ausfallende Schwefelquecksilber gleichzeitig einen grossen Teil der gelösten Verunreinigungen mit niederriss, sodass die Flüssigkeit bedeutend heller wurde. Das Filtrat von dem Schwefelquecksilber wurde zur Trockne eingedampft. Hierbei blieb ein geringer Rückstand von in harzige Substanz eingebetteten Kryställchen, der aber zur Untersuchung zu wenig Material bot.

Die unter der wässerigen Lösung vorgefundene Harzmasse wurde in Alkohol gelöst und, so gut es ging, filtriert. Das Filtrat wurde vier Mal mit je 10—20 g Tierkohle gekocht, wodurch aber nur eine mangelhafte Entfärbung bewirkt werden konnte. Das letzte Filtrat wurde eingedampft. Auch hier erhielt ich nur eine geringe Menge einer halb öligen von Kryställchen durchsetzten Harzmasse.

Um eine grössere Menge dieser Kryställchen zu gewinnen, wurde der Versuch wiederholt, diesmal mit 400 g Phenol und 130 g Knallquecksilber. Zufällig musste dieser Versuch nach beendigter Dampfdestillation unterbrochen werden, und der Kolbeninhalt blieb über Nacht stehen. Als ich ihn nun am nächsten Tage betrachtete, fand ich die am Boden liegende Harzmasse erhärtet, die wässerige Lösung aber zu meiner Freude von feinen weissen Blättchen durchsetzt, die allerdings noch mit kleinen braunen Tröpfchen behaftet waren. Ich goss die wässerige Flüssigkeit einfach ab und kochte sie noch ein Mal auf, wobei alles in Lösung ging. Dann fügte ich etwas Tierkohle hinzu, erwärmte noch eine Viertelstunde lang und filtrierte. Das Filtrat lieferte mir nach dem Erkalten 4 g fast weisser Krystallblättchen. Weiteres Eindampfen desselben erwies sich als erfolglos.

Auf eine Verarbeitung der erhärteten Bodenschicht konnte füglich verzichtet werden, da die Menge der daraus gewonnenen Krystalle zu gering war, um für sich untersucht werden zu können. Überdies waren sie anscheinend mit den aus der wässerigen Lösung erhaltenen identisch.

Als ich den erwähnten Körper aus Alkohol umkrystallisierte, machte ich die Beobachtung, dass er sich als ein Gemisch von dünnen Blättchen mit feinen Nadeln ausschied. Ich nahm also an, dass zwei Körper vorlägen, von denen der eine in Blättchen, der andere in Nadeln krystallisierte. Hierin wurde ich noch durch eine Schmelzpunktsbestimmung bestärkt; die Blättchen schmolzen bei 141°, die Nadeln bei 137—138°.

Da ich kein geeignetes Lösungsmittel fand, um die beiden Körper zu trennen, musste ich mich damit begnügen, die Krystalle unter der Lupe auszulesen. Als ich dann die Nadeln nochmals aus Alkohol umkrystallisierte, zeigte es sich, dass auch sie sich in Blättchen ausschieden, die scharf bei 141° schmolzen. Die Nadeln entsprachen also keiner

selbständigen chemischen Verbindung, sondern waren nur eine unreine Krystallmodifikation der in Blättchen krystallisierenden Substanz. Man könnte auch vielleicht annehmen, dass es sich hier um die desmotropen Formen einer tantomeren Verbindung handle, wie weiter unten auseinandergesetzt werden soll.

Ich krystallisierte nun die Gesamtmenge des Körpers noch ein Mal aus Alkohol um und erhielt so etwa 2,5 g reine, weisse, bei 141° schmelzende Blättchen.

Zur Identificierung des Körpers führte ich zunächst eine vollständige Verbrennung aus.

Die Resultate waren die folgenden:

0,1103 g Subst. ergaben 0,2492 g CO_2 + 0,0516 g H_2O.

0,1674 g Subst. ergaben 15,1 ccm N bei 17° und 751 mm.

Daraus berechnen sich:

61,62 % C,
5,20 % H,
10,34 % N.

Diese Werte stimmten auf die Formel $C_7H_7NO_2$, welche folgende Zahlen verlangt:

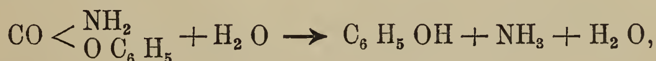
61,31 % C,
5,11 % H,
10,22 % N.

Um meine Vermutung, das Phenylurethan $NH_2 — CO — OC_6H_5 = C_7H_7NO_2$ vorliege, experimentell zu prüfen, machte ich folgende Spaltungsversuche.

Ich kochte 0,5 g des Körpers mit einem Gemisch von 3 g concentrierter Schwefelsäure und 3 g Wasser drei Stunden am Rückflusskühler. Dann liess ich erkalten und ätherte aus. Den ätherischen Auszug verdampfte ich und wies im Rückstande durch den Geruch, sowie durch Fällen mit Bromwasser Phenol nach. Die schwefelsaure Lösung gab beim Übersättigen mit Natronlauge Ammoniakgeruch.

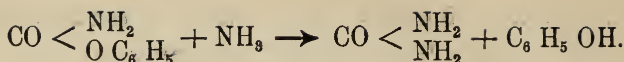
Eine weitere Spaltung führte ich mit concentriertem Ammoniak durch. Ich erhitzte 0,3 g Substanz mit 3 g Ammoniak in einer Bombenröhre zwei Stunden auf 140°. Der Rohrinhalt war nach dieser Zeit braun geworden. Nach dem Öffnen brachte ich, um einen Überschuss von Ammoniak zu entfernen, die Flüssigkeit in eine flache Glasschale und dampfte sie vorsichtig zur Trockne ein. Den Rückstand extrahierte ich mit Äther und wies in der ätherischen Lösung in derselben Weise wie früher Phenol nach. Den in Äther unlöslichen Teil nahm ich mit Wasser auf, entfärbte mit Tierkohle, was hier sehr leicht gelang, und dampfte wieder zur Trockne ein. Hierbei erhielt ich einen fast weissen Rückstand, den es mir durch die bekannten Reaktionen als Harnstoff zu charakterisieren gelang. Ich löste nämlich einen Teil in heisser concentrierter Salpetersäure. Derselbe schied sich nach dem Erkalten, ohne eine Zersetzung erlitten zu haben, in Form von salpetersaurem Harnstoff wieder aus. Weiterhin verglich ich unter dem Mikroskop die Krystallformen von salpetersaurem und oxalsaurem Harnstoff mit den entsprechenden Salzen meines Körpers. Sie erwiesen sich als völlig identisch. Der Schmelzpunkt des Körpers stimmte ebenfalls mit dem des Harnstoffs überein, er lag bei 132°.

Nach diesen Spaltungen, sowie der Verbrennung und dem Schmelzpunkte nach — der Schmelzpunkt des Carbaminsäurephenylester liegt bei 141° — konnte kein Zweifel mehr bestehen, dass in meinem ursprünglich erhaltenem Körper Carbaminsäurephenylester vorlag. Die Spaltung durch Schwefelsäure in Phenol und Ammoniak wird durch die Gleichung ausgedrückt



$$CO < {NH_2 \atop O\,C_6\,H_5} + H_2\,O \longrightarrow C_6\,H_5\,OH + NH_3 + H_2\,O,$$

die Umwandlung durch Ammoniak in Harnstoff und Phenol: durch die Gleichung:



$$CO < {NH_2 \atop OC_6H_5} + NH_3 \rightarrow CO < {NH_2 \atop NH_2} + C_6H_5OH.$$

Die oben erwähnten Beobachtungen über die Verschiedenheit der beiden Formen, in denen das Phenylurethan beim ersten Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wurde, sind möglicherweise dadurch zu erklären, dass hier die beiden desmotropen Formen dieses tautomeren Körpers vorlagen. Diese Formen würden folgenden Formeln entsprechen:

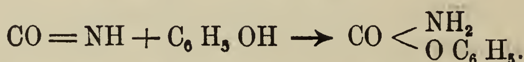


$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = O \\ \diagdown OC_6H_5 \end{matrix} \longleftrightarrow C \begin{matrix} \diagup OH \\ = NH \\ \diagdown OC_6H_5. \end{matrix}$$

Der Entstehung des Carbaminsäurephenylesters muss die Umwandlung der Knallsäure in Isocyansäure vorausgegangen sein, welche dann in gewohnter Weise nach den folgenden Gleichungen mit dem Phenol reagiert:



$$C \equiv NOH \rightarrow CO = NH$$



$$CO = NH + C_6H_5OH \rightarrow CO < {NH_2 \atop OC_6H_5}.$$

Bei der Einwirkung von Knallquecksilber auf Phenol entsteht also, ebenso wie aus Knallquecksilber und Anilin, durch Vermittelung der durch Umlagerung entstandenen Isocyansäure ein Derivat des Harnstoffs.

Mein Lebenslauf.

Ich ward geboren am 27. Januar 1877 zu Gleiwitz in Oberschlesien, als Sohn des Rentiers Filip Kačer und seiner Ehefrau Bertha Kačer, geborene Dressler. Im Alter von sechs Wochen kam ich auf ein Landgut meines Vaters in der Nähe von Festenburg im Regierungsbezirk Breslau. Dort blieb ich bis zu meinem elften Jahre und besuchte dann ein Jahr lang die Höhere Bürgerschule in Görlitz, darauf die Oberrealschule in Breslau. Nach Absolvierung der Obersekunda ging ich in die mit der Oberrealschule verbundene „Fachschule für technische Chemie und Hüttenkunde“ über. Ich machte den lehrplanmässigen zweijährigen Kursus vollständig durch und bestand am Schluss das Examen unter Erlass der mündlichen Prüfung.

Von Ostern 1896 bis Ostern 1900 war ich als Studierender der Abteilung für Chemie an der Grossherzoglich Technischen Hochschule zu Karlsruhe eingeschrieben. Am 7. März 1900 bestand ich hierselbst die akademische Vorprüfung, am 30. April 1900 die akademische Schlussprüfung. Am 12. April 1901 erhielt ich das Diplom.

Seit 15. April 1900 bin ich Assistent bei Herrn Professor Dr. R. Scholl, bei dem ich ein Jahr vorher meine Doktorarbeit ausgeführt hatte.

F. Kačer.

